UEBER QUANTITATIVE BESTIMMUNG

AETHERISCHER OELE IN GEWUERZEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 14. JULI 1900

VON

KARL MANN

AUS WORMS A/RH.

ACAD.
BIBLIOTHEK
WÜRZBURG

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1900.

DEM THEUREN ANDENKEN

MEINER

UNVERGESSLICHEN MUTTER

GEWIDMET.

Es ist mir eine angenehme Pflicht an dieser Stelle Herrn Professor Dr. *Ludwig Medicus* dahier, meinem hochverehrten Lehrer, auf dessen Veranlassung ich diese Arbeit ausführte meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das freundliche Entgegenkommen und die treuen Ratschläge die mir derselbe jeder Zeit freudig zu Teil werden liess.

Von grosser Wichtigkeit zur Beurteilung des Handelswertes der Gewürze ist die quantitative Bestimmung des Gehaltes derselben an ätherischen Oelen. Diese bedingen wie bekannt neben Harzen und Extraktivstoffen vorwiegend den charakteristischen Geruch und Geschmack der Gewürze und ist die mehr oder minder grosse Ausgiebigkeit derselben fast ausschliesslich von dem ätherischen Oelgehalte abhängig.

Der Gehalt an ätherischen Oelen ist bei jedem einzelnen Gewürze ausserordentlichen Schwankungen unterworfen, welche durch die verschiedensten äusseren Einflüsse hervorgerufen und bedingt werden. In Betracht dürften hierbei folgende kommen:

Art und Alter der betreffenden Pflanze, indem für gewöhnlich die natürlichen Gattungen in mittlerem Alter die höchste Ausbeute an ätherischem Oele liefern. Bei einigen jedoch erzielt man durch Kreuzungen Arten, welche kultiviert, reicher an ätherischen Oelen sind, als erstere.

Stand und Ernährung, beziehungsweise Kultur der Pflanze ist von ausserordentlichem Einflusse, sowohl auf die Quantität als auch auf die Qualität

des erzeugten Oeles. An trocknen, sonnigen Stellen gewachsene Pflanzen liefern häufig eine höhere Oelausbeute als solche, welche mehr an schattiger Stelle in mastigem Boden stehen, selbst wenn letztere eine kräftigere vegetative Entwicklung als erstere erkennen lassen. Kultivirte Pflanzen liefern anderseits häufig wieder eine reichere Oelausbeute, wie wildwachsende, letztere dagegen wieder ein feineres und gehaltreicheres Produkt.

Auch Zeit und Art der Einsammlung der betreffenden ölgebenden Teile sind von grossem Einfluss. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass die Pflanze gesund und vollständig entwickelt ist und die Einsammlung der ölgebenden Teile an trocknen, jedoch nicht sonnigen Tagen vorgenommen wird, bei Blüthen vor dem vollständigen Aufblühen derselben.

Trocknen der geernteten Vegetabilien. Hierbei ist vorwiegend zu berücksichtigen, dass das Trocknen bei möglichst niederer Temperatur und unter Abhaltung des direkten Sonnenlichtes vor sich geht, da Licht und Wärme sowohl den Gehalt, als auch die Qualität des Oeles ungünstig beeinflussen, indem teilweise Verflüchtigung oder auch Verharzung eintritt.

Art und Weise der Aufbewahrung der getrockneten Gewürze. Dieselben müssen direkt nach dem Trocknen in Glas- oder Blechgefässen unter möglichstem Ausschluss des Sonnenlichtes bei niederer Temperatur aufbewahrt werden.

Was das Vorkommen der ätherischen Oele in den Pflanzen anbelangt, so ist es nicht an bestimmte Organe gebunden, sondern dieselben finden sich

bald in der ganzen Pflanze verteilt, bald auch nur in einzelnen Teilen derselben. Vorwiegend häufig findet man sie in den Blüten und zeichnen sich speziell die Blüten der tropischen Pflanzen durch einen meist intensiven Wohlgeruch aus, während sich die Blüten wohlriechender Pflanzen in gemässigten Zonen durch einen weniger starken, aber lieblicheren Geruch bemerkbar machen. Jedoch auch die Blätter, Rinden und Wurzeln weisen häufig einen Gehalt an ätherischen Oelen auf. Sehr reich an ätherischen Oelen sind häufig auch die Samen, z. B. bei den Umbelliferen.

Die ätherischen Oele finden sich teils in Drüsen, teils in Schläuchen und Gefässen, entweder frei oder mit Harzen, Fetten und Wachsen gemischt. Gewöhnlich sind sie als solche bereits fertig gebildet, in vereinzelten Fällen jedoch (Senföl, Bittermandelöl) existieren sie in der Pflanze nicht, sondern werden erst durch Einwirkung von Fermenten aus komplizirteren Verbindungen gebildet. Z. B.

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_6H_5COH + HCN$$
Amygdalin + Wasser = Benzaldehyd + Blausäure
$$+ 2C_6H_{12}O_6$$
+ Traubenzucker

oder

$$C_{10}H_6NS_2KO_9 + H_2O = CNSC_3H_5 + C_6H_{12}O_6$$
Myrosin, Sinigrin + Wasser = Senföl + Traubenzucker
$$+ KHSO_4$$
+ Kaliumbisulfat.

Welchen Zweck die ätherischen Oele im Pflanzenreiche haben, ist noch nicht vollständig aufgeklärt.

In der Blüte bezwecken sie zweifelsohne das Anlocken von Insekten und fördern so die Befruchtung, welche ja bekanntlich in vielen Fällen auf diese Weise erzielt wird. In den übrigen Pflanzenorganen scheinen sie die Rolle von Exkreten zu spielen.

Der Begriff „Gewürz" als solcher ist und war zu allen Zeiten ein sehr verschiedener, abhängig von dem Kulturzustande und der Geschmacksrichtung der betreffenden Völker respektive Individuen. Ausser den verschiedensten Blüten, Blättern, Rinden, Harzen und Wurzeln wurden auch tierische Se- und Exkrete, wie z. B. Moschus, Bisam, Ambra u. s. w. zum Würzen von Speisen und Genussmitteln verwandt. Der Geschmack ist bekanntlich verschieden.

Einen Nährwert besitzen die Gewürze meistens nicht, abgesehen davon, dass sie ja auch in zu geringer Menge angewandt werden; sie dienen vielmehr nur dazu, die Speisen schmackhafter und häufig auch leichter verdaulich zu machen, indem sie anregend auf die Verdauungsorgane wirken und dieselben zu energischerer Thätigkeit anregen. Von diesem Standpunkt aus betrachtet besitzen sie zweifelsohne bedeutenden hygienischen Wert; können jedoch andererseits auch im Uebermass genossen in Folge zu intensiver Reizung äusserst schädlich auf den Organismus wirken.

Ich habe mich in Vorliegendem ausschliesslich mit vegetabilischen Gewürzen zu befassen und zwar nur mit denjenigen, welche unserer heutigen Geschmacksrichtung entsprechend, vorwiegend zum Würzen unserer Speisen und Genussmittel verwandt werden.

Bei der so äusserst variablen und vielfach noch unbekannten chemischen Zusammensetzung und Konstitution der ätherischen Oele musste von vornherein von einer quantitativen Bestimmung auf rein chemischem Wege Abstand genommen werden, da es bei dieser Lage der Verhältnissn absolut ausgeschlossen ist ein Verfahren zu ermitteln, welches sich auf sämmtliche in Betracht kommende ätherische Oele anwenden lässt. Es handelt sich vielmehr um Ermittlung und Prüfung einer auf alle Vegetabilien anwendbaren Methode der Gehaltsbestimmung an ätherischen Oelen, ohne Rücksicht auf deren chemische Konstitution und Zusammensetzung. Zwar kennt man bereits einige derartige Methoden, doch zeichnen sich dieselben alle ohne Unterschied durch grosse Unzuverlässigkeit und Mangel an übereinstimmenden Resultaten aus, so dass dieselben einer kritischen Prüfung nicht Stand halten können. Es sei mir deshalb hier vergönnt etwas näher auf dieselben einzugehen.

In Betracht kommen:

O. Osse. Siehe Archiv der Pharmazie, Band 207, pag. 104. „Zur Gehaltsbestimmung der Gewürze an ätherischen Oelen". Derselbe lässt 5 Gramm Substanz mit 25 Cubikcentimeter aether petrolei (Siedepunkt 40°) unter öfterem Umschütteln 3 Stunden lang digerieren, pipettirt von der durch Absetzen geklärten Flüssigkeit 10 Cubikcentimeter in ein Becherglas und wägt den nach dem Abdunsten des Petroläthers verbleibenden Rückstand. Nun erhitzt er denselben zur Verflüchtigung der ätherischen Oele auf 110° und berechnet aus der Gewichtsdifferenz

den Gehalt an ätherischem Oele. Diese Methode ist absolut ungenau und zwar aus folgenden Gründen:

Es lässt sich ohne Mitwirkung von Wärme das ätherische Oel wohl schwerlich gänzlich extrahieren. Eine Anwendung derselben jedoch bedingt bei dem so äusserst niedrigen Siedepunkt des Petroläthers (40°) die Verwendung eines Rückflusskühlers oder Soxleth'schen Extraktionsapparates. Von der Anwendung eines derartigen Apparates jedoch erwähnt der Autor nichts.

Beim Verdunsten des Petroläthers bei gewöhnlicher Temperatur ist ein Verlust an ätherischem Oele unvermeidlich, da dasselbe mit verdunstet. Ebenso dürfte andererseits beim Erhitzen des Rückstandes auf 110° ein Teil der Harze und flüchtigen Extraktivstoffe mitverdunsten, oder auch ein Theil des Oeles sich nicht verflüchtigen, da der Siedepunkt der meisten Oele oder Hauptbestandtheilen derselben sehr viel höher liegt. Zu beanstanden ist auch, dass Autor keinen Anhaltspunkt gegeben, an welchem zu erkennen, wann sämmtlicher aether petrolei verdunstet ist, also der richtige Moment gekommen, um die erste Wägung vorzunehmen. Aetherische Oele geben, offen bei gewöhnlicher Temperatur gewogen, nie constante Wägungsresultate, sondern immer bedeutende Differenzen, abhängig von der mehr oder minder grossen Flüchtigkeit derselben und der Temperatur des Wägezimmers. Auch das Abpipettiren der lediglich durch Absetzenlassen geklärten Lösung dürfte zu beanstanden sein, da es nicht ausgeschlossen, dass auf diese Weise kleine suspendirte Partikelchen mitgewogen werden und

die Genauigkeit des Resultates beeinträchtigen. Auch wird das Oel nicht als solches zur eventuellen weiteren Untersuchung erhalten. Es weist also diese Methode diverse Manipulationen auf, welche ungenaue Resultate liefern, Gründe genug für die Annahme, dass auch das Endresultat ein ungenaues sein muss.

Ranwez, Zeitschrift für analytische Chemie Band 32 Jahrgang 1893 pag. 495.

Ranwez lässt die betreffende Substanz unter Zusatz von Kochsalz und Wasser der Destillation unterwerfen. Trotz des Zusatzes von Kochsalz, welches nur den Zweck haben kann die Erwärmung der Ingredienzien auf eine höhere Temperatur zu ermöglichen, dürfte es gleichwohl auf diese Weise unmöglich sein sämmtliches Oel abzudestillieren, da wie schon *Dietrich* erwähnt und ich des Weiteren auch erläutern werde eine Trennung der ätherischen Oele von den Vegetabilien vollständig nur mit Hülfe von strömendem Wasserdampf möglich ist, nie aber durch Abdestillieren aus wässerigen Flüssigkeiten, wenn anders man die Destillation nicht unnötig in die Länge ziehen und die Menge des Destillates um ein mehrfaches als eigentlich nötig wäre, vermehren will. Dieses so gewonnene Destillat lässt *Ranwez* nun dreimal mit je 40 und 20 Cubikcentimeter Aether ausschütteln, den Aether mittelst Scheidetrichter trennen, mit Chlorcalcium entwässern, und diese ätherische Lösung mit 5 Cubikcentimeter Olivenöl gemischt, verdunsten. Aus der erhaltenen Gewichtszunahme des Olivenöles berechnet er den Gehalt an ätherischem Oel. Wegen der Fähigkeit des Aethers, beim Schütteln mit Wasser oder wässerigen Lö-

sungen eine ziemlich bedeutende Menge Wassers aufzunehmen, dürfte er von vornherein als Ausschüttlungsflüssigkeit ungeeignet erscheinen. Zwar entfernt *Ranwez* das Wasser wieder nach Möglichkeit mit Chlorcalcium, doch erheischen sowohl diese Manipulationen als auch die mehrmalige Trennung des Aethers von der Ausschüttlungsflüssigkeit im Scheidetrichter unvermeidliche Substanzverluste, welche die Genauigkeit des Endresultates sehr ungünstig beeinflussen müssen.

Ebenso wie *Osse* unterlässt es auch *Ranwez* einen Anhaltspunkt anzugeben, an welchem man erkennen kann, ob sämmtlicher Aether aus dem Gemisch von Olivenöl und ätherischem Oele verdunstet ist, sondern überlässt es augenscheinlich dem Ermessen eines Jeden sich den für die Wägung geeigneten Zeitpunkt selbst zu suchen. Es liegt also die Gefahr sehr nahe, dass man einen Teil des noch im Olivenöl gelösten Aethers mit zur Wägung bringt. Auch erhält man das ätherische Oel nicht rein als solches, was häufig doch sehr erwünscht sein dürfte, sondern in Olivenöl gelöst, aus welchem es in gegebenem Falle nur sehr schwer und umständlich zu isolieren ist. Also genügend Gründe auch diese Methode als für die Praxis wenig geeignet und zuverlässig erscheinen zu lassen.

W. Lenz, siehe Zeitschrift für analytische Chemie, Jahrgang 1894 pag. 193.

Lenz lässt die Substanz speziell Macis und Nelken mit einer wässerigen Lösung von Natrium salicylicum im Verhältnis 1 : 1 befeuchten und dieses Gemisch der Destillation unterwerfen. Die weitere

Behandlung des Destillates ist dieselbe wie bei *Ranwez* auch. *Lenz* erhält bei Anwendung dieser Methode eine um ca. 2—3 % höhere Oelausbeute, als wenn er die Ingredienzien ohne Zusatz von Natrium salicylicum destilliert. Er betont hierbei ausdrücklich, dass sich nur mit Natrium salicylicum diese günstige Ausbeute erzielen lasse, nicht aber bei Verwendung anderer Salze, wie z. B. Chlorcalcium oder essigsaurem Kali.

Er konstatiert, dass die Ausbeute bei Verwendung dieser Salze nicht höher als bei Verwendung reinen Wassers sei. Er konstatiert des Weiteren, dass die konzentrirte Lösung von Natrium salicylicum ein vorzügliches Lösungsmittel für ätherische Oele sei. Angeregt zu diesen Versuchen wurde er durch die schon länger bekannte Thatsache, dass man sich dieser Lösung zur Klärung mikroskopischer Schnitte bedient. Er hält es auch nicht für ausgeschlossen, dass das salicylsaure Natron eine lösende Wirkung auf das Zellengewebe und dessen Inhaltsstoffe ausübt, so dass hierdurch eine Bloslegung der ätherischen Oele stattfindet. Um auch der von *Ranwez* erkannten Gefahr, durch Verwendung dieses Salzes Salicylsäure in das Destillat und so zur Wägung zu bringen, vorzubeugen, lässt er das zur Verwendung kommende meist saure Handelsprodukt vorher neutralisieren. Trotzdem konstatiert er im Destillate Salicylsäure, welche allerdings nach seiner Angabe nur Bruchteile von Milligrammen sein sollen. Von einer Prüfung auf Ester der Salicylsäure, deren Bildung im vorliegenden Falle doch sehr leicht möglich ist, erwähnt er nichts.

Folgende Erwähnung, welche ich als meine rein persönliche Auffassung zur Erklärung dieser Thatsachen anführen möchte, dürfte vielleicht die gewünschte Aufklärung geben. Wie bekannt enthalten die meisten Vegetabilien, welche ätherische Oele führen, neben diesen auch noch mehr oder minder grosse Mengen von Harzen, Harzsäuren; Fettsäuren und Estern, welche zusammen die sogenannten „spirituösen“ Extraktivstoffe bilden. In bedeutendem Grade ist dies auch bei Nelken und Macis der Fall, welche ja, wie oben erwähnt, *Lenz* vorwiegend zur Konstatierung der merkwürdigen Thatsache benutzte. Es liegt nun die Vermutung sehr nahe, dass sich durch Einwirkung des Natrium salicylicum beim Erwärmen, flüchtige Ester der Salicylsäure bilden und diese dann die von *Lenz* konstatierte höhere Ausbeute an ätherischem Oele bedingen. Bei in diesem Sinne angestellten Untersuchungen liess sich der Beweis anbringen, dass thatsächlich Salicylsäure in das Destillat mit übergegangen war. Dieselbe konnte nun trotz Verwendung neutralen salicylsauren Natrons, sowohl als freie Salicylsäure, welche ja bekanntlich mit Wasserdämpfen flüchtig ist, und welche auch *Lenz* konstatiert, vorhanden sein, als auch in Gestalt von Estern. In welcher Weise die Salicylsäure mit übergegangen, zu konstatieren, ist hier unwesentlich; wesentlich dagegen, dass in den Destillaten der Gewürze ohne Verwendung von salicylsaurem Natron Salicylsäure nicht nachzuweisen war. Es dürfte also der Beweis erbracht sein, dass dieselbe nur aus dem bei der Destillation verwendeten salicylsauren Natron herrühren konnte. Es dürfte des Weiteren

konstatiert sein, dass die von *Lenz* beobachte höhere Ausbeute nicht durch einen, durch rationelle Methode erzielten Mehrbetrag an ätherischem Oele, sondern durch einen Gehalt des ätherischen Oeles an Salicylsäure resp. Estern derselben bedingt wurde.

Bei von mir, nach der Lenz'schen Methode angestellten Untersuchungen erhielt ich trotz der konstatierten Anwesenheit von Salicylsäure im Destillat einen niedereren Prozentgehalt an ätherischem Oele, als nach meiner, noch später zu beschreibenden Methode.

Professor *König* gibt in seinem Werke über „Untersuchung und Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel" auch eine Methode zur quantitativen Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen an, nach welcher wohl meistens in der Praxis bei derartigen Untersuchungen gearbeitet werden dürfte. Aber auch diese Methode liefert so ungenaue Resultate, dass ich es mir nicht versagen kann, dieselbe hier näher zu besprechen. Die Methode selbst ist folgende:

König lässt 10 Gramm des betreffenden Gewürzes in einem Kolben von ca. 250 Cubikcentimeter Inhalt mit ca. 10 Cubikcentimeter Wasser befeuchten und („vielleicht über Nacht") aufquellen. Durch Einleiten von strömendem Wasserdampf destilliert er so lange als noch ätherisches Oel übergeht. Das Destillat übersättigt er mit Kochsalz, schüttelt es in einem Schütteltrichter viermal mit Aether aus, trennt den Aether, lässt denselben an der Luft verdunsten und trocknet das Oel im evacuierten Exsiccator über Schwefelsäure. Zu dieser Methode er-

laube mir folgende Bemerkung: Wie ich schon bei meiner Kritik des Verfahrens nach *Ranwez* erwähnte, ist es auch nach meinen Untersuchungen nicht möglich auf rationelle Weise aus den mit Wasser angefeuchteten Ingredienzien sämmtliches Oel zu gewinnen. Wie schon *Dietrich* erwähnt, und ich auch voll und ganz bestätigen kann erzielt man durch Verwendung trockner Vegetabilien, indem man dieselben mit strömenden Wasserdampf behandelt, eine grössere Ausbeute an ätherischem Oel, als wenn man dieselben mit Wasser befeuchtet, aufquellen lässt und dann der Destillation unterwirft. Obgleich augenscheinlich dieses „Quellenlassen" eine Lockerung der Gewebselemente herbeiführt und man in Folge dessen eine höhere Ausbeute an ätherischem Oel erwarten sollte, so werden diese theoretischen Combinationen doch durch die Praxis widerlegt, wie man sich durch entsprechende Versuche leicht überzeugen kann. Dass das mehrmalige Ausschütteln mit Aether und Trennen mittels des Scheidetrichters bei noch so exaktem Arbeiten zu Substanzverlusten führen muss, ist selbstverständlich und bedarf deshalb keiner weiteren Erörterung. Ebenso erzielt man einen unvermeidlichen Verlust, wenn man die Lösung der ätherischen Oele in Aether der freiwilligen Verdunstung an der Luft aussetzt. Auch später im evacuierten Exsiccator, beim Trocknen des Oeles über Schwefelsäure, findet ein sehr bedeutender Verlust statt, da der Aether nicht unerhebliche Mengen an Wasser beim Ausschütteln in sich aufnimmt und nun das wasserhaltige Oel so lange im Exsiccator verbleiben soll, bis es getrocknet ist. Bei der be-

kannten Flüchtigkeit der ätherischen Oele kommt es vor, dass der grösste Theil Oel verdunstet und sich in der Schwefelsäure des Exsiccators befindet; während nur wenig Oel mit Wasser gemengt oder überhaupt nichts zum Wägen übrig bleibt, wenn nicht einige Krystalle von Kochsalz, welches in dem Wasser, das der Aether aufgenommen hatte oder in demselben suspendirt war, gelöst war. Des Weitern ist auch wieder bei dieser Methode ein Anhaltspunkt zu vermissen, wann der Aether und wann das Wasser verdunstet ist, also die Wägung vorgenommen werden muss. Es sind dies zwei Punkte, die sehr wesentlich sind und für welche genaue Anhaltspunkte zu geben notwendig wäre. Es ist unmöglich befriedigende und übereinstimmende Resultate zu erzielen, wenn man dem persönlichen Ermessen eines Jeden es anheim stellt, sich die geeigneten Zeitpunkte selbst zu wählen. Alles wohl Gründe genug auch diese Methode als eine, wenig zuverlässige Resultate ergebende, erscheinen zu lassen.

Alle anderen Methoden zur quantitativen Bestimmung von ätherischen Oelen in Gewürzen, so z. B. auch die, welche *Elsner* in seiner „Praxis des Chemikers“ angiebt, sind mit geringen Abänderungen versehene Modifikationen der von mir bereits erwähnten Methoden und gilt deshalb für diese dasselbe, was ich über jene gesagt habe.

Methoden, welche sich nur auf quantitative Bestimmung eines ganz bestimmten ätherischen Oeles beziehen, hier einer Kritik zu unterwerfen, dürfte wohl als ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit liegend zu unterlassen sein. Ich will deshalb jetzt zu der

von mir ausgearbeiteten Methode und einer Besprechung der Gesichtspunkte, die mich dabei leiteten, übergehen. Ich werde den Beweis erbringen, dass es mir gelungen sein dürfte eine Methode ausgearbeitet zu haben, und deren Zuverlässigkeit an Hand entsprechender Untersuchungen begründet zu haben, welche es ermöglicht für die Praxis genügend exakte Resultate erzielen zu lassen, so dass ich hoffen darf, dass sich dieselbe als brauchbar bei derartigen Untersuchungen einbürgern wird.

Zur grösseren Uebersichtlichkeit teile ich mir die Arbeit in diverse Abteilungen, welche ich der Reihe nach eingehend besprechen werde. Gleichzeitig hiermit werde ich die Resultate, die ich dabei erzielte, sowie die Controllversuche die ich im Anschluss daran vornahm, mitteilen.

Abteilung I.

Trennung der ätherischen Oele von den zu untersuchenden Gewürzen.

Die einzige Methode, mit welcher man am schnellsten und sichersten, und für alle Verhältnisse anwendbar, eine vollständige Trennung des ätherischen Oeles von dem betreffenden Vegetabil erzielen kann, ist und bleibt die Destillation, mit Zuhilfenahme von Wasser, jedoch unter besonderen Bedingungen. Alle anderen Methoden Extraction, Diffusion, Percolation u. s. w. geben nicht im Entferntesten die günstigen Resultate, abgesehen davon, dass bei diesen Verfahren ausser den ätherischen Oelen noch mehr oder minder grosse Mengen von

Harzen, Fetten, Wachsen und sonstigen Extraktivstoffen mitgewonnen werden, und es nicht minder schwierig ist das ätherische Oel von diesen Verunreinigungen zu trennen, als die Trennung dieser Gesammt-Extraktivstoffe von dem betreffenden Vegetabil selbst. Was die Destillation mit Wasser als solche anbelangt, so ist man Dank der aufklärenden Mitteilungen von *Dietrich* und *Schimmel*&Cie heute meistens von dem Jahrhunderte lang geübten Verfahren, wonach man die betreffenden Vegetabilien entsprechend zerkleinert, mit Wasser ansetzte und nach mehr oder minder langer Quellung in entsprechender Weise der Destillation unterwarf, in der Technik abgekommen. In pharmazeutischen Laboratorien allerdings arbeitet man heute vielfach noch, entsprechend den Vorschriften der diversen Landes-Pharmakopöen nach der alten unrationellen Methode auf Kosten natürlich eines gehaltreichen Präparates. Man geht hierbei von der Ansicht aus, dass das Einquellen mit Wasser eine Lockerung der Gewebe und in Folge dessen eine grössere Oelausbeute erzielen lasse. *Dietrich* war meines Wissens der Erste, welcher darauf hinwies, dass man eine höhere Ausbeute erzielen könne, wenn man die Ingredienzien entsprechend zerkleinert, in der Destillierblase auf einem Siebboden ausbreitet und ohne vorherige Anfeuchtung durch direkte Einwirkung von Wasserdämpfen der Destillation unterwirft. Auf Grund eingehender und vielseitiger Versuche kann auch ich die Richtigkeit dieser Angaben voll und ganz bestätigen. Auch ich erzielte bei Laboratoriumsversuchen beim Behandeln der Vegetabilien mit di-

rekten Dämpfen eine höhere Oelausbeute, als wenn ich dieselben vorher einquellte und dann der Destillation unterwarf; abgesehen davon, dass man nach ersterem Verfahren in viel kürzerer Zeit die Destillation zu Ende führen kann. Die auf diese Weise erzielte höhere Oelausbeute betrug durchschnittlich 10—15 %. Es handelte sich nun für mich in erster Linie darum einen geeigneten Apparat zu konstruieren mit Hilfe dessen man im Stande ist auf möglichst einfache und schnelle Weise Gewürze und Vegetabilien in zweckentsprechender Weise behufs quantitativer Oelbestimmung der Destillation zu unterwerfen. Nach vielseitigen, von mancherlei Misserfolgen begleiteten Versuchen ist es mir gelungen einen derartigen Apparat zu konstruieren, welcher eine schnelle Durchführung der Destillation mit Wasserdämpfen ermöglicht. Beifolgend lasse ich eine Beschreibung der Konstruktion desselben und seiner Anwendung folgen. Siehe auch Abbildung Fig. I.

Der Apparat selbst besteht aus einem äusseren ca. 10 cm im Durchmesser haltenden und ca. 20 cm hohen Glascylinder, welcher sich unten in eine Röhre von ca. 1 cm Durchmesser verjüngt, so dass man mittelst eines durchbohrten Stopfens diesen Cylinder leicht auf einen Dampfentwickler von ca. 10 Liter Wasserinhalt befestigen kann. Zur Aufnahme der zu untersuchenden Vegetabilien dient ein zweiter Glascylinder von der Form und Gestalt eines grossen Reagensglases. Seine Massverhältnisse sind ca. 3/17 cm. Im Boden dieses Cylinders findet sich eine trichterförmige nach oben eingedrückte Oeffnung

von ca. 8 mm Durchmesser, seitlich in einer Entfernung von ca. 2 cm vom Boden des Cylinders befinden sich 4 rechtwinklich gegenüberstehende Oeffnungen, welche sich ebenfalls trichterförmig nach innen erstrecken und so als Stützpunkte eines konischen aus dünner Drahtgaze gefertigten Siebbodens dienen. Auf diesen Siebboden nun giebt man eine ca. 2 cm hohe Schicht von hanfkorngrossen Bimstein-Stückchen und hierauf das betreffende Vegetabil, nachdem man es am Besten mittels einer Mühle zu einem gröblichen Pulver (15 × 15 Maschen auf den □ cm) zerkleinert und mit der Hälfte seines Gewichtes Bimstein-Stückchen von der oben erwähnten Grösse gemischt hat. Auf die eingefüllte Substanz wird noch eine ca. 1½ cm hohe Schicht der erwähnten Bimstein-Stückchen aufgelegt und das Ganze mit einer Scheibe von Drahtgaze überdeckt. Geschlossen wird dieser Cylinder mit einem gut passenden durchbohrten Korkstopfen, durch dessen Oeffnung eine schräg abgeschnittene und entsprechend gebogene Glasröhre von ca. 5 mm lichtem Durchmesser gesteckt ist und welche in zweckentsprechender Weise mit einem Liebig'schen Kühler von mindestens 1 m Länge gut schliessend verbunden ist. Zu beachten hierbei ist noch, dass das eingesetzte Glasrohr mindestens 2 cm von der, die Füllung abschliessenden Drahtscheibe entfernt ist. Dieser, auf diese Weise gefüllte Cylinder, welcher die der Destillation zu unterwerfende Substanz enthält, wird nun mittels eines gut schliessenden und entsprechend durchbohrten Korkstopfens bis an den Rand in den oben erwähnten weiten Cylinder eingesetzt, so dass

ihn dieser wie ein Mantel umgiebt. Den nun auf diese Weise für die Destillation hergerichteten Apparat setzt man mittels eines gut schliessenden Stopfens auf den bereits früher erwähnten Dampfentwickler.

Diesen Dampfentwickler, welcher zur Hälfte mit Wasser gefüllt und mit einem mindestens 1 Meter hohen Steigrohr versehen ist, setzt man auf einen zweckentsprechenden Gasbrenner und erhitzt das darin befindliche Wasser bis zum Sieden.

Die entstehenden Wasserdämpfe treten nun von unten in den weiteren Cylinder ein, bewirken eine gleichmässige Erwärmung des die Untersuchungssubstanz enthaltenden Cylinders von aussen her, durchstreichen, indem sie durch die bereits oben erwähnten unteren und seitlichen Oeffnungen des inneren Cylinders eintreten, das darin befindliche Gewürz und treten, mit ätherischem Oele beladen durch das obere Glasrohr in den Liebig'schen Kühler, woselbst sie verdichtet und in einem graduirten Cylinder aufgefangen werden. Die Destillation wird so lange fortgesetzt bis nur noch vollständig klares und absolut geschmack- und geruchloses Wasser übergeht. Zu dieser Destillation selbst ist noch Folgendes zu bemerken. Sofort wenn man den Gasbrenner anzündet, ist auch der Kühler in Thätigkeit zu setzen, und speziell im Anfang die Destillation derart zu regeln, dass höchstens ca. 30—40 Tropfen in der Minute übergehen. Zu Beginn der Destillation geht bekanntlich die Hauptmenge des ätherischen Oeles über und kann es deshalb leicht vorkommen, wenn man zu schnell erhitzt, dass trotz des langen

Kühlers ein Teil des Oeles nicht verdichtet wird, sondern dampfförmig entweicht, was selbstverständlich strengstens zu vermeiden ist. Ebenso ist es vorteilhaft die zu untersuchenden Gewürze nicht in Gestalt eines ganz feinen Pulvers der Destillation zu unterwerfen, speziell diejenigen, welche einen hohen Stärkegehalt besitzen, wie z. B. schwarzer oder weisser Pfeffer. Derartige Vegetabilien bilden nämlich, wenn sie zu fein gepulvert sind durch Verkleisterung ihrer Stärke eine, für den Wasserdampf undurchlässige Masse. Lässt sich die Verwendung derartig feinen Pulvers nicht umgehen, wie z. B. bei Untersuchungen von feinem Pfefferpulver, so ist es notwendig dieselben mit der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge gekörnten Bimssteins zu mischen.

Bei manchen ätherischen Oelen ist es notwendig während der Destillation von Zeit zu Zeit das Kühlwasser auf einige Augenblicke abzustellen, um so das ätherische Oel, welches sich beim Eintritt in das Kühlrohr an der oberen Wandung desselben verdichtet, vollständig herauszutreiben. Selbstverständlich darf die Abstellung des Kühlwassers nie so lange fortgesetzt werden, dass das ätherische Oel als Dampf unverdichtet aus dem Kühler entweichen kann. Aus später zu erörternden Gründen ist es vorteilhaft, wenn möglich 20 g des betreffenden Gewürzes zur Bestimmung des ätherischen Oeles zu verwenden.

Die Destillation dieses Quantums nimmt je nach Art und Oelgehalt verschieden lange Zeit in Anspruch. Durchschnittlich lässt sich bei einiger

Uebung und richtig geleiteter Destillation das Untersuchungsmaterial in ca. 1 1/2—2 1/2 Stunden erschöpfen. Das hierbei gewonnene Destillat variirt je nach dem Gehalte an ätherischem Oele der betreffenden Substanz zwischen 400 und 900 ccm.

Als Vorlage zum Auffangen des Destillates benutzt man vorteilhaft einen Glaskolben oder auch Messcylinder von ca. 1—1 1/2 Liter Inhalt und möglichst langem und engem Halse. Den Hals teilt man sich mit justirter Pipette von je 25 zu 25 ccm durch Feil- oder Aetzstriche oder auch angeklebte Papierstreifen genau ein.

Abteilung II.

Gewinnung des ätherischen Oeles aus dem Destillate.

Die Methoden, welche hierzu im Laboratorium und in der Technik angewandt werden, sind manigfaltige (Florentiner Flasche, Centrifugiren, Fraktionirtes Destilliren, Cohibiren, Ausfrieren lassen, Aussalzen u. s. w.) Keine dieser Methoden jedoch dürfte Anspruch darauf haben eine genaue quantitative Trennung zu ermöglichen. *Ranwez, König, Lenz* u. s. w. sättigen das Destillat mit Kochsalz, Glaubersalz u. s. w. und schütteln es dann mit gereinigtem Aethyläther aus. Der Verwendung zu diesem Zwecke steht meiner Meinung nach eine Eigenschaft desselben hindernd im Wege. Derselbe nimmt beim Ausschütteln auch der gesättigten Salzlösung nämlich nicht nur das ätherische Oel, sondern auch Wasser mit auf. Zwar lässt sich dieses durch mit Behe n andeln t wässertem Chlorcalcium wieder

entfernen, doch ist damit naturgemäss ein, wenn auch geringer Substånzverlust verbunden, abgesehen davon, dass sich diese Arbeit bei Verwendung einer Flüssigkeit, welche Wasser nicht aufnimmt, umgehen lässt. Aus diesem Grunde nahm ich Abstand von der Verwendung des Aethers. Nachdem auch Versuche mit Aethylenchlorid, Essigäther, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff keine mich befriedigende Resultate ergeben hatten, suchte ich mich in den Besitz von Rhigolen, einem zu meinen Zwecken wie mir schien geeigneten Materiale, zu setzen, um auch hiermit entsprechende Versuche anzustellen. Trotzdem ich mich an die verschiedensten Chemikalienhandlungen, Droguengeschäfte und chemischen Fabriken wandte, gelang es mir nicht diesen Artikel zu erhalten, da, wie man mir mitteilte, Rhigolen wegen seiner eminenten Flüchtigkeit und Feuergefährlichkeit nicht geführt werden kann. Aber gerade diese Flüchtigkeit und seine Eigenschaft auch bei stundenlangem Schütteln mit Wasser nicht die minimalste Spur desselben aufzunehmen, liess mir das Rhigolen als zu meinem Zweck besonders geeignet erscheinen. Ich war also darauf angewiesen mir es selbst darzustellen. Rhigolen besteht bekanntlich aus einem Gemische von sehr niedrig siedenden (ca. $20-35^0$) Kohlenwasserstoffen, vorwiegend Pentan und Hexan. Gewonnen wird dasselbe aus den leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen, welche bei der Rectifikation des Petroleums als Nebenprodukte erhalten werden. Als Ausgangsmaterial diente mir die sogenannte Naphtha. Diese Naphtha wurde zur Entfernung

harziger Bestandteile, welche dieselbe immer in Folge der Einwirkungen des oxydirenden Luftsauerstoffes enthält, nacheinander mit konzentrirter Schwefelsäure und Kalilauge gehörig durchgeschüttelt, mehrere Male mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium entwässert. Unter vorzüglicher Kühlung, auch der Vorlage mit Eiswasser, und unter Berücksichtigung seiner äussersten Feuergefährlichkeit und Flüchtigkeit wurde dieselbe unter Verwendung einer Blechflasche und eines Metallkühlers der fractionirten Destillation unterworfen, das bis zu 35° übergehende Destillat aufgefangen und einer nochmaligen Rectifikation unterworfen. Die Ausbeute betrug ca. 15 %.

Das so erhaltene Produkt stellt eine wasserklare sehr leicht bewegliche und schon beim Aufgiessen auf die Hand sofort vollständig ohne Hinterlassung irgend welchen Rückstandes oder Geruches flüchtige Flüssigkeit dar. Das spezifische Gewicht betrug 0,634. Dieses so gewonnene Rhigolen zeigte sich als ein vorzügliches Lösungsmittel für die verschiedensten ätherischen Oele. Selbst stundenlang mit Wasser oder auch wässerig konzentrirter Kochsalzlösung geschüttelt, nahm es von Beiden auch nicht die geringste Spur auf, wie mittelst reinem metallischem Natrium oder Silbernitratlösung leicht festzustellen war.

Das nach I. erhaltene wässerige Destillat des Gewürzes wird nun mit 25 % seines Gewichtes reinem Kochsalz versetzt. Nachdem dieses in Lösung gegangen, giebt man 50 ccm Rhigolen hinzu, verschliesst das Gefäss mittels Glasstopfen, über-

bindet denselben mit weichem Leder oder angefeuchtetem Pergamentpapier und schüttelt 1/2 Stunde aus. Man stellt den Kolben zwei Stunden ruhig bei Seite um eine möglichst vollständige Trennung der Kochsalzlösung und der darüber stehenden Rhigolenschicht, welche sämmtliches ätherische Oel aufgenommen hat, zu erreichen. Nach Ablauf dieser Zeit öffnet man vorsichtig den Glaskolben und giebt solange destillirtes Wasser in denselben, bis man die ganze Rhigolenschicht in den graduirten engen Hals getrieben hat. Man überzeugt sich, dass das, das ätherische Oel enthaltende Rhigolenquantum genau 50 ccm beträgt. Trotz des aufgenommenen ätherischen Oeles ist dies jedoch meistens nicht der Fall, indem ein Teil des Rigolens verdunstet ist. Mit Hilfe einer Pipette giebt man deshalb das fehlende Quantum Rhigolen tropfenweise hinzu, stellt genau auf 50 ccm ein und sucht durch Drehen und Schwanken eine gleichmässige Mischung der Rhigolenschicht herbeizuführen.

Zu diesen diversen Manipulationen ist noch Folgendes zu bemerken.

Das zum Aussalzen verwendete Kochsalz ist durch Auflösen, Filtriren und Eindampfen von mechanisch beigemengten Unreinigkeiten zu befreien; dass dasselbe chemisch rein sei, ist nicht notwendig. Unterlässt man diese Reinigung so erfolgt die Trennung der Rhigolenschicht von der wässerigen Kochsalzlösung nur schwierig und unvollständig, indem die mechanisch beigemengten Unreinigkeiten, welche meistens aus Jutefasern, vom Salzsack herrührend, und kleinen Holzstückchen bestehen, sich an der

Trennungsschicht ansammeln und so die oben erwähnten Missstände hervorrufen, oder aber auch, sie verunreinigen die Rhigolenschicht und beeinträchtigen auf diese Weise die Exaktheit der ganzen Analyse.

Des Weitern ist zu beachten, dass das Destillat gut abgekühlt ist, bevor man die 50 ccm Rhigolen hinzusetzt; eventuell ist es vorher durch Einstellen in kaltes Wasser auf eine Temperatur von höchstens 10^0 zu bringen. Beachtet man dieses nicht, sondern setzt dem gewöhnlich lauwarmen Destillate das Rhigolen hinzu und versucht dann auszuschütteln, so wird meistens unter Herausspritzen des Rhigolens und eines Teiles der Kochsalzlösung der Stopfen herausgetrieben und ist dann damit die ganze Arbeit verdorben. Zu dem halbstündigen Ausschütteln lässt sich vorteilhaft ein entsprechender Motor verwenden. Ich bediente mich zu diesem Zwecke eines Heissluft-Motors von $^1/_{32}$ Pferdestärken und bin mit dessen Leistungen sehr zufrieden.

Ranwez, Lenz und *König* lassen ihre Destillate mehrere Male mit Aether ausschütteln und trennen dann im Scheidetrichter. Bei Verwendung von Rhigolen genügt eine einmalige Ausschüttlung mit 50 ccm vollständig, um sämmtliches Oel in dieses aufzunehmen. Die restirende Kochsalzlösung war stets vollständig geschmack- und geruchlos, und war es nicht möglich durch wiederholtes nachträgliches Ausschütteln auch nur noch Spuren von ätherischem Oele zu gewinnen. Da, wie schon Eingangs erwähnt, Rhigolen auch nicht eine Spur von Wasser beim Ausschütteln aufnimmt, konnte auch die Be-

handlung mit Chlorcalcium unterbleiben. Das Trennen der, das ätherische Oel enthaltenden Ausschüttlungsflüssigkeit von der Salzlösung mittels Scheidetrichters muss, wie schon Eingangs dieser Arbeit diverse Male erwähnt, trotz aller Vorsicht zu Ungenauigkeiten im Resultate führen. Ich nahm deshalb auch von dieser sonst allgemein acceptirten Methode Abstand und suchte eine grössere Genauigkeit der Arbeit zu erzielen, dadurch das ich die Auschüttlungsflüssigkeit mit dem aufgenommenen Oele in graduirter Röhre genau mass und, wie ich weiter unten ausführen werde, einen aliquoten Teil hievon zur Bestimmung des ätherischen Oelgehaltes verwendete. Ich konnte dadurch den gerügten Misstand vermeiden.

Abteilung III.

Isolirung und Wägung des ätherischen Oeles.

Wie ich bereits bei Besprechung der diversen erwähnten Methoden bemerkte, ist es absolut unmöglich bei gewöhnlicher Temperatur und unter Verwendung von offenen Gefässen eine Trennung der Ausschüttlungsflüssigkeit von dem ätherischen Oele zu erreichen, ohne dass dabei ein bedeutender Substanzverlust des Letzteren stattfindet. Ebenso wenig hat man nach diesen Methoden einen Anhaltspunkt um konstatieren zu können, dass thatsächlich eine vollständige Verflüchtigung der Ausschüttlungsflüssigkeit eingetreten ist. Wägung bis zur Gewichtskonstanz ist unmöglich, da im Wagekasten selbst während des Wägens in offener Schale eine

fortgesetzte Verdunstung des Oeles stattfindet. Die Grösse dieses Verlustes ist abhängig von der Temperatur des Wägezimmers und der mehr oder minder grossen Flüchtigkeit des zu wägenden Oeles. Ich selbst konnte Differenzen bis zu 2 mgr zwischen zwei auf einander folgenden Wägungen konstatieren. Unter Berücksichtigung aller dieser Punkte war es deshalb notwendig, erstens die Trennung von ätherischem Oel und Ausschüttlungsflüssigkeit bei möglichst niederer Temperatur vorzunehmen, da nur dadurch der bei den andern Methoden von mir gerügte Verlust zu vermeiden war; zweitens, ein Verfahren zr ermitteln, mittelst dessen man genau den Moment konstatiren kann, in welchem sämmtliches Rhigolen verdunstet ist, um dann eine genaue Wägung des Oeles vornehmen zu können. Es war dies um so wichtiger, als bei Ausserachtlassung dieses Momentes eine weitere Verdunstung auf Kosten des ätherischen Oeles vor sich gehen musste, während anderseits eine Wägung vor Eintritt dieses Momentes einen zu hohen Gehalt an ätherischem Oel liefern musste, indem ein Teil der noch nicht gänzlich verflüchtigten Ausschüttlungsflüssigkeit mitgewogen wurde.

Dass es meinerseits anzustreben war die Wägung des ätherischen Oeles nur in einem luftdicht abgeschlossenen Gefässe vorzunehmen, durfte nach dem, was ich oben gerügt, als selbstverständlich erscheinen.

Das von mir speziell für diesen Zweck konstruirte und als sehr zweckmässig befundene Wägeglas (Siehe Abbildung Fig. II) besteht aus einem Erlenmaier-Kolben von ca. 100 cbcm Inhalt.

Seitlich, etwas über der Mitte seiner Hähe ist eine mit einem gut eingeschliffenen Glashahn versehene Röhre von ca. 8 cm Länge wagerecht eingeschmolzen. Die Halsöffnung des Kolbens ist mit einem hohlen gut schliessenden Glasstopfen verschlossen und in diesem befindet sich senkrecht eingelassen eine, ebenfalls mit einem Glashahn versehene Glasröhre. Der untere Teil dieser Röhre ragt so weit in das Innere der Flasche hinein, dass er sich ca. 2 cm über dem Niveau befindet, welches ein Quantum Flüssigkeit von 25 ccm in dieser Flasche bildet. Dieses Wägeglas erlaubt es einerseits, eine Verdunstung des, das ätherische Oel gelöst enthaltenden Rhigolens mittelst durchgesaugter Luft vornehmen zu können, ohne eine Verflüchtigung des ätherischen Oeles befürchten zu müssen. Es findet nämlich bei Inbetriebsetzung des Apparates durch die Verdunstung eine derartige Temperaturerniedrigung statt, dass sich das Wägeglas aussen stark beschlägt, eventuell sogar mit Eis, während ich in seinem Innern eine Temperaturerniedrigung bis zu — 14 ^{0} beobachten konnte. Die beiden Glashahnen ermöglichen anderseits nach Abschluss eine exakte Wägung, ohne eine Verdunstung des ätherischen Oeles befürchten zu müssen.

Zur Erreichung der von mir erwähnten Vorteile verfuhr ich folgendermassen. Siehe Abbildung Fig. III. Das Saugrohr einer Wasserstrahlluftpumpe verband ich unter Zwischenschaltung einer kleinen Saugflasche derartig mit dem seitlichen Ansatzrohre des oben beschriebenen Wägegläschens, dass durch dasselbe ein starker Luftstrom gesaugt

wurde, der vorher in einem Chlorcalciumrohre mit $CaCl_2$ und CaO gefüllt und einer Schwefelsäuretrockenflasche von aller Feuchtigkeit befreit war, und durch das in dem Stopfen der Wägeflasche befindliche Glasrohr in dieselbe eintrat. Dieser Luftstrom trifft direkt auf das Rhigolen und bringt dasselbe unter starker Wärmeabsorption zur Verdunstung. Das Abflusswasser der Wasserstrahl-Luftpumpe leitete ich nun mit den abgesaugten Rhigolendämpfen in eine mit drei Tuben versehene Wulff'sche Flasche. In dieser sammelt sich unten das Wasser, welches ich mittelst eines Schlauches in den Abfluss leitete. Die über dem Wasser sich ansammelnden Rhigolendämpfe dagegen trocknete ich in einem Chlorcalciumrohr und leitete sie vermittelst einer feinen Platinspitze in eine ca. 1 cm hohe **nicht** leuchtende Gasflamme. Auf diese Weise erzielte ich eine hellleuchtende Stichflamme, welche mir während der ganzen Operation zum definitiven Nachweis der leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe diente. Mit zunehmender Verminderung der Rhigolendämpfe verringert sich auch die Grösse und die Leuchtkraft der Stichflamme, und zwar derart, dass mit gänzlicher Verdunstung des Rhigolens auch der in der vertikalen Leuchtgasflamme durch die Carburirung entstandene horizontale leuchtende Lichtkegel verschwand.

Von mir in dieser Richtung hin angestellte Versuche ermöglichten es mir, auf diese Weise noch Quantitäten bis zu einem halben Milligramm Rhigolen nachzuweisen, resp. ganz genau den Moment

zu bestimmen, in welchem diese Quantitäten verdunstet waren.

Diese Versuche stellte ich in der Weise an, dass ich dazu ein gereinigtes Olivenöl verwendete, welches in 1000 gr 1 gr Rhigolen enthielt. Von diesem Oele gab ich bei niedriger Temperatur ein halbes Gramm entsprechene 1/2 mgr Rhigolen in das gut gekühlte Wägeglas und leitete in der oben erwähnten Weise einen Luftstrom durch dasselbe. Es gelang mir den oben erwähnten leuchtenden Flammenkegel in der nicht leuchtenden Gasflamme zu erzeugen und zwar ca. 40 Sekunden lang. Es war also auf diese Weise der Nachweis von 1/2 mgr Rhigolen erbracht und so der Beweis geliefert, dass die Trennung des ätherischen Oeles vom Rhigolen bis auf mindestens 1/2 mgr möglich ist. Olivenöl allein liess eine carburirte Flamme nicht entstehen, auch nicht nach Zusatz von ätherischen Oelen. Ist auf die oben erwähnte Weise der Moment festgestellt, in welchem sämmtliches Rhigolen verdunstet ist, so werden beide Glashähne am Wägeglas geschlossen und die Wasserstrahl-Luftpumpe abgestellt, da eine weitere Durchleitung von Luft eine Gewichtsverminderung des in dem Wägeglas restirenden ätherisches Oeles zur Folge haben würde. Man befreit nun das Wägeglas aussen durch Abwischen von dem darauf niedergeschlagenen Wasser oder Eis, trocknet im Exsiccator und wägt.

Nach diesen detaillirten Besprechungen dürfte es noch angezeigt sein eine Beschreibung im Zusammenhang folgen zu lassen, wie man zweckmässig

bei der quantitativen Bestimmung des ätherischen Oeles in einem Gewürze verfährt.

20 gr des zerkleinerten Gewürzes mischt man mit der Hälfte des Gewichtes Bimssteinstückchen und destillirt. Das Destillat salzt man aus, versetzt dasselbe mit 50 ccm Rhigolen, ergänzt dieses nach der Durchschüttelung genau wieder auf das ursprüngliche Maass, pipettirt 25 cbcm, entsprechend 10 gr Gewürz, hiervon ab, verdunstet dieselben im Wägeglas, multiplizirt das erhaltene Gewicht ätherischen Oeles mit 10 und erhält so den Prozentgehalt des Gewürzes an ätherischem Oel.

Es galt nun noch, diese im Vorhergehenden beschriebene Methode einer möglichst vielseitigen kritischen Prüfung zu unterziehen, um allen eventuellen Einwänden gegen die Exaktheit und Zuverlässigkeit derselben von vornherein entgegen treten und dieselben zurückweisen zu können. Es konnte z. B. die Behauptung aufgestellt werden, die nach dieser Methode erhaltenen ätherischen Oele enthielten mehr oder minder grosse Quantitäten mechanisch oder auch chemisch gebundenen Rhigolens, so dass an und für sich ungenaue Resultate hierdurch den Anschein der Zuverlässigkeit erweckten.

Um solchen eventuellen Einwänden zu begegnen führte ich folgende Controll-Untersuchungen durch. Sowohl mir bekannte, als auch unbekannte Quantitäten ätherischen Oeles, welch letztere mir von Herrn Professor Dr. *Medicus* überwiesen wurden, wurden mit je 20 gr gereinigter Cellulose gemischt und nach meiner Methode der Gehalt an ätherischen Oelen hierin bestimmt.

Zu diesen Untersuchungen wurden die Oele von Carum Carvi, Cinnamomum cassia, Caryophyllus aromaticus und Pimpinella anisum verwendet. Die hierbei erzielten Resultate teile ich beifolgend mit.

Bekannte Mengen ätherischer Oele.

Ol. Carvi.

I.	II.	Mittel	Diff. auf 100,0 Substanz ber.	Diff. v. I u. II auf 100,0 Oel ber.	Mittel Diff. v. I u. II auf 100,0 Oel ber.
ang. 0,6481	ang. 0,5978	0,0115	0,0575	I 1,7281%	1,8593
gef. 0,6369	gef. 0,5859			II 1,9906 „	
Diff. 0,0112	Diff. 0,0119				

Ol. Cinnam. Cassia.

I.	II.				
ang. 0,1572	ang. 0,1795	0,0141	0,0705	I 11,0687%	8,5705
gef. 0,1398	gef. 0,1686			II 6,0724 „	
Diff. 0,0174	Diff. 0,0109				

Ol. Caryoph.

I.	II.				
ang. 1,538	ang. 1,7295	0,0134	0,0670	I 0,8452%	0,8244
gef. 1,525	gef. 1,7156			II 0,8037 „	
Diff. 0,013	Diff. 0,0139				

Ol. Anisi.

I.	II.				
ang. 0,3169	ang. 0,3816	0,0126	0,0630	I 3,8497%	3,6413
gef. 0,3047	gef. 0,3685			II 3,4329 „	
Diff. 0,0122	Diff. 0,0131				

Mitteldifferenz von 8 Untersuchungen auf 100 g Untersuchungs-Substanz berechnet 0,0645 auf 100,0 g Oel berechnet 3,7238.

Unbekannte Mengen ätherischer Oele.

Ol. Carvi.

I.	II.	Mittel	Diff. auf 100,0 Substanz ber.	Diff. v. I u. II auf 100,0 Oel ber.	Mittel Diff. v. I u. II auf 100.0 Oel ber.
ang. 0,3984	ang. 0,2553	0,0191	0,0955	I 5,1204%	6,0462
gef. 0,3780	gef. 0,2375			II 6,9721 „	
Diff. 0,0204	Diff. 0,0178				

Ol. Cinnam Cassiae.

I.	II.				
ang. 0,4408	ang. 0,4490	0,007	0,0350	I 0,6805%	1,5651
gef. 0,4378	gef. 0,4380			II 2,4498 „	
Diff. 0,0030	Diff. 0,0110				

Ol. Caryoph.

I.	II.				
ang. 0,2972	ang. 0,310	0,0228	0,1140	I 4,2395%	7,4423
gef. 0,2846	gef. 0,277			II 10,6451 „	
Diff. 0,0126	Diff. 0,033				

Ol. Anisi.

I.	II.				
ang. 0,3551	ang. 0,3063	0.0092	0,0460	I 4,2523%	2,6648
gef. 0,3400	gef. 0,3030			II 1,0773 „	
Diff. 0,0151	Diff. 0,0033				

Mitteldifferenz von 8 Untersuchungen auf 100 g Untersuchungs-Substanz berechnet 0,0726 auf 100 g Oel berechnet 4,4296.

Wie aus diesen Untersuchungen ersichtlich, wurden hierbei Resultate erzielt, welche man im Gegensatz zu denen anderer Methoden als „gute“ bezeichnen kann.

War nun auf diese Weise die Brauchbarkeit und Exaktheit meiner Methode schon erwiesen, so

lag mir doch sehr viel daran dieselbe gegen eventuelle weitere Einwendungen noch zu festigen.

Zu diesem Zwecke führte ich mit diversen geeigneten Stoffen und ätherischen Oelen nach der von mir angegebenen Methode quantitative Bestimmungen aus und kontrollirte die Richtigkeit derselben in der Weise, dass ich auf chemischem Wege genau charakterisirte Verbindungen herstellte, vermittels welcher es mir möglich war, vergleichende Resultate zu erzielen.

Als besonders geeignet zu diesen Bestimmungen erschienen mir diverse bereits bekannte Methoden und suchte ich zu ermitteln ob und in wie weit sich dieselben zur Kontrollirung meiner Methode im Speziellen und der betreffenden Bestimmungen im Allgemeinen eignen.

Beifolgend die von mir durchgeprüften Methoden und die dabei von mir erzielten Resultate.

1. Bestimmung des „Eugenols“ mittels Benzoylchlorid als Benzoyleugenol.

Zur Ausführung dieser Bestimmung war es notwendig, dass ich mir ein absolut reines Eugenol darstellte. Dasselbe ist bekanntlich in variabler Menge bis zu ca. 80 % im Nelkenöle enthalten und wird die Güte und der Handelswert desselben nach dem Prozentgehalt an Eugenol bemessen. Es ist dies in sofern ein unrichtiger Masstab, als das Nelkenstielöl, welches bekanntlich zur Verfälschung des aus der Nelkenblüte destillirten Oeles dient, meistens einen höheren Eugenolgehalt aufweist, als dieses. Zur Gewinnung des Eugenols selbst hielt ich mich an die auch von *Thoms* in seiner „Einführung in die

Nahrungsmittel-Chemie“ zur Eugenolbestimmung im Nelkenöl angegebene Methode. Siehe Bericht der pharm. Gesellschaft 1891 pag. 78. Ich verfuhr dementsprechend folgendermassen.

50 gr käufliches Nelkenöl wurden in einem Becherglase mit 200 gr Natronlauge (15 % NaOH) übergossen, durch Umschwenken gemischt und 60 gr Benzoylchlorid hinzugegeben. Man schüttelt nun kräftig durcheinander, wobei die ganze Masse unter starker Erwärmung zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Es ist dies ein Zeichen, dass sich die Esterbildung vollzogen hat. Es bildet sich hierbei zuerst Eugenol-Natrium $C_6H_3(H_3H_5)(OCH_3)ONa$ und dieses setzt sich mit Benzoylchlorid in Benzoyl-Eugenol $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)OCOC_6H_5$ und Kochsalz NaCl um.

Zu der erkalteten Masse gibt man 500 gr destillirtes Wasser und erwärmt das Ganze bis der Ester ölförmig zusammengeschmolzen ist. Man lässt nun abermals erkalten, filtrirt die klare wässerige Lösung von Natronlauge und Kochsalz ab und wiederholt dieses Auswaschen noch zweimal mit je 500 cbcm Wasser. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier befreit man das so erhaltene Benzoyl-Eugenol möglichst von Wasser, gibt 250 cbcm 90 %igen Alkohol hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade bis Lösung erfolgt ist. Beim Erkalten scheidet sich das Benzoyl-Eugenol fein krystallinisch aus. Durch Abfiltriren und nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es vollständig gereinigt, von anhängendem Alkohol befreit und getrocknet. Laut übereinstimmender Resultate liegt der Schmelzpunkt bei 66°.

Dieses so gewonnene Benzoyl-Eugenol wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und so durch nochmalige Rectifikation das reine Eugenol erhalten. Die aus 50 gr. Nelkenöl erzielte Ausbeute betrug 37,5 gr entsprechend 75 % Eugenol. Unter Verwendung entsprechender Quantitäten dieses Körpers wurden nun quantitative Bestimmungen sowohl nach der Methode von *Thoms* als Benzoyl-Eugenol, als auch nach meiner Methode vorgenommen. Um die letzte Methode einer praktischen Gehaltsbestimmung möglichst nahe zu bringen., wurden die betreffenden Mengen Eugenol wieder mit je 20,0 gereinigter Cellulose möglichst gleichmässig gemischt. Die nach beiden Methoden erzielten Resultate sind Folgende.

Eugenol-Bestimmung.

I. Methode von Thoms. Eugenol als Benzoyl-Eugenol bestimmt.

I.		II.		Mittel	Diff. auf 100,0 Substanz ber.	Diff. v. I u. II auf 100,0 Oel ber.	Mittel Diff. v. I u. II auf 100,0 Oel ber.
ang.	1,637	ang.	1,874	0,1235	1,235	I 7,6359 %	7,0730
gef.	1,512	gef.	1,752			II 6,5101 „	
Diff.	0,125	Diff.	0,122				

II. Eugenol-Bestimmung nach meiner Methode.

I.		II.		Mittel	Diff. auf 100,0 Substanz ber.	Diff. v. I u. II auf 100,0 Oel ber.	Mittel Diff. v. I u. II auf 100,0 Oel ber.
ang.	1,650	nag.	1,893	0,016	0,08	I 0,7878 %	0,8957
gef.	1,637	gef.	1,874			II 1,0035 „	
Diff.	0,013	Diff.	0,019				

Wenngleich die Thoms'sche Methode zur Gehaltsbestimmung von Eugenol in Nelkenöl bei Anwendung von 5 gr des Letztern, wie Autor es vorschreibt, recht befriedigende Resultate ergiebt, so dürfte die Methode doch nicht geeignet sein um darauf eine quantitative Bestimmung des Gehaltes der Nelken an Nelkenöl zu basieren, da man in der Praxis meistens mit verhältnismässig geringen Mengen Gewürz und dementsprechend auch an Oel höchstens (ca. 1,5 g) operieren muss, und in diesem Falle, wie aus obigen Resultaten hervorgeht, weniger günstige Resultate erzielt als wie nach meiner Methode.

2. Bestimmung von Benzaldehyd mittelst Phenylhydrazin als Benzilidenphenylhydrazin, siehe *Denner,* Zeitschrift für analyt. Chemie Band 29 pag. 228 und Band 36 pag. 403.

Benzaldehyd wurde in den unten angegebenen Quantitäten in derselben Weise wie Eugenol nach meiner Methode zur quantitativen Bestimmung benutzt und versucht, die hierbei erhaltenen Quantitäten durch Ueberführung in Benzilidenphenylhydrazin $C_6H_5CH = NNHC_6H_5$ zur Kontrollanalyse zu verwenden. Die betreffenden Mengen Benzaldehyd wurden in spirituöser Lösung mit Phenylhydrazin, welches unter Zusatz von Eisessig in destillirtem Wasser gelöst wurde, quantitativ gefällt, in einem Allhin'schen Röhrchen gesammelt, um bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, und gewogen auf Benzaldehyd umgerechnet zu werden. Es war jedoch dieses trotz aller aufgewandten Mühe nicht möglich, da sich das Benzilidenphenylhydrazin bei 100^0 im Wasserbad getrocknet, zersetzte, bei 40 Grad jedoch

trotz 4tägiger Bemühung auch nicht im Exsiccator eine Austrocknung und Gewichtskonstanz zu erzielen war. Es dürfte deshalb zweifelsohne diese Methode einer praktischen Verwendung nicht fähig sein.

Benzaldehyd-Bestimmung nach meiner Methode.

I.	II.	Mittel	Diff. auf 100,0 Substanz ber.	Diff. v. I u. II auf 100,0 Oel ber.	Mittel Diff. v. I u. II auf 100,0 Oel ber.
ang. 1,5395	ang. 1,681	0,0124	0,0620	I 0,8575%	0,7737
gef. 1,5263	gef. 1,6694			II 0,6900 „	
Diff. 0,0132	Diff. 0,0116				

3. Bestimmung von Senföl durch Ueberführung in Thiosinamin und Bestimmung dieses als Schwefelsilber. Siehe Jahresbericht von *Eugen Dietrich* und „Einführung in die Nahrungsmittel-Chemie“ von *Thoms*. Die Ausführung dieser Bestimmung ist Folgende.

Je 10 gr holländischer Senfsamen werden grob gepulvert, mit dem doppelten Gewichte Wassers angefeuchtet und 6 Stunden sich selbst überlassen, bis die Spaltung des Sinigrin (myronsaures Kali) beendet ist. Unter weiterem Zusatz von je 200 gr destillirtem Wasser wurde unter sehr guter Kühlung destillirt und das Destillat direkt in 50 cbcm 10%iger Amoniaklösung aufgefangen. Das Allylsenföl (Allylisosulfocyansäureester) geht hiebei unter direkter Addition von 1 Mol. NH_3 in Allylthioharnstoff, das ist Thiosinamin über.

$$SC=N-C_3H_5 + NH_3 = SC<\begin{matrix}NHC_3H_5\\NH_2\end{matrix}$$

Allyl-thioharnstoff
(Thiosinamin)

Diese Lösung scheidet mit einer 10%igen Silbernitratlösung in Ueberschuss versetzt, nach 10—12-stündiger Ruhe sämmtlichen Schwefel als Schwefel-Silber ab.

Das so erhaltene Schwefel-Silber wird auf einem quantitativen Filter gesammelt und gut ausgewaschen bis das Filtrat mit HCl nicht mehr reagirt. Im Roseschen Tiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht wird es als Ag gewogen. Mit 0,4938 multipliziert erhält man die destillirte Menge Senföl.

Vergleichende Analysenresultate nach dieser und nach meiner Methode.

I. Senföl rein.

Nach meiner Methode bestimmt.

I.	II.	Mittel	Diff. auf 100,0 Substanz ber	Diff. v. I u. II auf 100,0 Oel ber.	Mittel Diff. v. I u. II auf 100,0 Oel ber.
ang. 0,8375	ang. 0,5317	0,0206	0,1030	I 3,3313%	2,9163
gef. 0,8096	gef. 0,5184			II 2,5014 „	
Diff. 0,0279	Diff. 0,0133				

Als Ag_2S bestimmt.

I.	II.				
ang. 0,8096	ang. 0,5184	0,0331	0,331	I 4,2366%	5,195
gef. 0,7753	gef. 0,4865			II 6,1535 „	
Diff. 0,0343	Diff. 0,0319				

II. Senföl in Senfsamen.

Nach meiner Methode.

I.	II.	Mittel	Auf 100,0 Substanz berechnet
0,0795	0,0813	0,0804	0,0804

Als Ag_2S bestimmt.

I.	II.	Mittel	Auf 100,0 Substanz berechnet
0,0835	0,0817	0,0826	0,826.

Ein Gesammt-Vergleich, der von mir erhaltenen Resultate mit denjenigen anderer Methoden dürfte zweifelsohne den Beweis liefern, dass nach meiner Vorschrift gute und für die Praxis brauchbare Resultate erzielt werden.

Tabellarische Uebersicht zu Seite 37 und 38.

Bekannte Mengen von	Angew. Menge	Differenz	**Mittel** Differenz auf 100,0 Subst. ber.	Diff. auf 100,0 Oel ber.	**Mittel** Diff. auf 100,0 Oel ber.
	1. 0,6481	0,0112	0,0575	1,7281	1,8593
Ol. Carvi	2. 0,5978	0,0119		1,9906	
	1. 0,1572	0,0174	0,0705	11,0687	8,5705
Ol. Cass. Cinn.	2. 0,1795	0,0109		6,0724	
	1. 1,538	0,0130	0,0670	0,8452	0,8244
Ol. Caryoph.	2. 1,7295	0,0139		0,8037	
	1. 0,3169	0,0122	0,0630	3,8497	3,6413
Ol. Anisi	2. 0,3816	0,0131		3,4329	
Mittel	0,6935	0,0129	0,0645	3,7238	3,7238
Unbek. Mengen					
	1. 0,3984	0,0204	0,0955	5,1204	6,0462
Ol. Carvi	2. 0,2553	0,0178		6,9721	
	1. 0,4408	0,0030	0,0350	0,6805	1,5651
Ol. Cass. Cinn	2. 0,4490	0,0110		2,4498	
	1. 0,2972	0,0126	0,1140	4,2395	7,4423
Ol. Caryoph.	2. 0,3100	0,0330		10,6451	
	1. 0,3551	0,0151	0,0460	4,2523	2,6648
Ol. Anisi	2. 0,3063	0,0033		1,0773	
Mittel	0,3515	0,0145	0,0726	4,4296	4,4296
Mittel aus 16 Untersg.	0,5225	0,0137	0,0685		4,0767

Aus der „Tabellarischen Uebersicht“ ist zu ersehen, dass bei durchschnittlicher Verwendung von 0,5225 gr äth. Oel der Verlust 0,0137 gr beträgt. Dieser Verlust lässt sich wohl nicht vermeiden und wird durch Verflüchtigung beim Destilliren und Abblasen sowie durch Substanzverluste beim Arbeiten u. s. w. bedingt. Es ist vortheilhaft die Menge des zu untersuchenden Gewürzes derart zu bemessen, dass man ca. 0,5 gr äth. Oel zur Wägung bringt und dem gewogenen Quantum 0,0137 zur Correctur hinzu addirt, man erhält dann bei der Berechnung des %-Gehaltes ein der Wirklichkeit möglichst nahekommendes Resultat. Die Differenzen die hierbei noch resultieren sind derart minimale, dass sie für die Praxis ohne jede Bedeutung sind. Berechnet man die Verluste auf 100,0 äth. Oel, so erzielt man allerdings bedeutendere Differenzen, doch gelten dieselben dann auch für mehrere K % Gewürze je nachdem % Gehalte desselben an ätherischem Oele. Bringt man weniger wie ca. 0,5 gr zur Wägung so erhöht sich die Differenz, bei Mengen bis ca. 1,5 gr dagegen verringert sie sich, doch lassen sich für alle Fälle bestimmte Grenzzahlen nicht angeben, da die chemische Zusammensetzung der ätherischen Öele und die mehr oder minder grose Flüchtigkeit derselben nicht ohne bedeutenden Einfluss sind und dementsprechend das Resultat beeinflussen.

Vergleichende tabellarische Uebersicht der Resultate der Methoden nach Thoms und Dietrich mit der meinigen.

	Ang. Mengen	Differenz	Mittel Diff. auf 100,0 Substanz	Mittel Diff. auf 100,0 Oel	Diff. auf 100,0 Oel
Siehe Seite 41.					
Engenol	1. 1,637	0,125	1,235	7,0730	7,6359
I. n. Thoms	2. 1,874	0,122			6,5101
Mittel	1,755	0,1235	1,235	7,0730	7,0730
II. n. m. Meth.	1. 1,650	0,013	0,08	0,8957	0,7878
	2. 1,893	0,019			1,0036
Mittel	1,7715	0,016	0,08	0,8957	0,8957
Siehe Seite 44.					
Senföl	1. 0,8096	0,0343	0,331	5,195	4,2366
I. n. Dietrich	2. 0,5184	0,0319			6,1535
Mittel	0,6640	0,0331	0,331	5,1950	5,1950
II. n. m. Meth.	0,8375	0,0279	0,1030	2,9163	3,3313
	0,5317	0,0133			2,5014
Mittel	0,6846	0,0206	0,1030	2,9163	2,9163

Bezüglich der Resultate nach meiner Methode im Vergleiche mit denjenigen nach *Thoms* und *Dietrich* ist auch hier die Ueberlegenheit ersichtlich. Die Differenzen nach der Methode von *Thoms* betragen ca. das zehnfache, nach der Methode von *Dietrich* ca. das doppelte, wie die nach meiner Methode erzielten.

Ich darf deshalb wohl die mir gestellte Aufgabe, eine neue brauchbare Methode zur „quantita-

tiven Bestimmung ätherischer Oele in Gewürzen“ auszuarbeiten, als gelöst betrachten.

Hieran anschliessend lasse ich einige Resultate über quantitative Bestimmung ätherischer Oele in den gebräuchlichsten Gewürzen folgen.

Die zur Untersuchung gelangten Vegetabilien wurden von der Firma Gehe & Co., Dresden bezogen.

Nelken Amboina.

I.	II.	Mittel	Auf 100,0 Substanz berechnet.
1,8973	1,9155	1,9064	19,064
		+ 0,0137	
		corr. 1,9201	corr. 19,201

Anis Ital.

0,2954	0,2981	0,2967	2,967
		+ 0,0137	
		corr. 0,3104	corr. 3,104

Ingwer Cochin geschält.

0,20255	0,2012	0,20187	2,0187
		+ 0,0137	
		corr. 0,21557	corr. 2,1557

Pig. nigr. ganz.

0,2175	0,20975	0,21362	2,1362
		+ 0,0137	
		corr. 0,22732	corr. 2,2732

Coriander Thüringer.

0,0812	0,0798	0,0805	0,805
		+ 0,0137	
		corr. 0,0942	corr. 0,942

Cinn. Cassiae.

0,1385	0,1545	0,1465	1,465
		+ 0,0137	
		corr. 0,1602	corr. 1,602

Herb. Majoran.

0,08750	0,0895	0,0885	0,885
		+ 0,0137	
		corr. 0,1022	corr. 1,022

Fenchel Sächsischer.

0,4895	0,4743	0,4819	4,819
		+ 0,0137	
		corr. 0,4956	corr. 4,956

Kümmel Holländ.

0,595	0,584	0,589	5,89
		+ 0,0137	
		corr. 0,6027	corr. 6,027

Macis.

1,2985	1,3165	1,3075	13,075
		+ 0,0137	
		corr. 1,3212	corr. 13,212

Piment.

0,345	0,419	0,382	3,82
		+ 0,0137	
		corr. 0,3957	corr. 3,957

Sternanis Chinesischer.

0,3785	0,3562	0,3673	3,673
		+ 0,0137	
		corr. 0,3810	corr. 3,810

Senf schwarz, Holländer.

0,0795	0,0813	0,0804	0,804
		+ 0,0137	
		corr. 0,0941	corr. 0,941

Cardamomen malabar.

0,4185	0,4255	0,4220	4,220
		+ 0,0137	
		corr. 0,4357	corr. 4,357

Auch zur quantitativen Bestimmung des ätherischen Oeles in Liqueuren, Seifen und Parfümerien dürfte sich meine Methode eignen und einem gefühlten Bedürfnisse entsprechen, da meines Wissens auch hier brauchbare Methoden bis jetzt nicht existiren.

Quantitative Bestimmung der ätherischen Oele in Liqueuren.

Bei dieser Bestimmung hat man zwischen solchen Liqueuren zu unterscheiden, welche ausser Alkohol, Wasser und Zucker in den variabelsten Mengen nur ätherische Oele zur Aromatisirung enthalten, und solchen, welche ausserdem noch die aus den diversen Vegetabilien herrührenden Harze, Fette, Chlorophyll und (diverse) Extraktivstoffe enthalten.

Bei der ersten Sorte verfährt man folgendermassen.

Ein aliquoter Teil, gewöhnlich rund 100 ccm Liqueur wird im graduirten Cylinder mit der 5fachen Menge destillirten Wassers verdünnt, mit Kochsalz übersättigt, mit 50 cbcm Rhigolen versetzt, tüchtig

ausgeschüttelt, die Hälfte des Rhigolens abpipettirt und nach bekannter Methode weiter behandelt.

Enthält der Liqueur ausser ätherischem Oel die noch oben erwähnten Stoffe, so geht ein Teil derselben beim Ausschütteln mit Rhigolen in Lösung. Es ist also nötig diese Stoffe von dem Oel zu trennen, da man dieselben beim Verdunsten des Rhigolens sonst mit zur Wägung bringen würde. Um dieses zu erreichen verfährt man folgendermassen.

Man beschickt den Destillationsapparat mit einem Gemische von gereinigter Cellulose und dem halben Gewicht der Letzteren an Bimssteinstückchen und lässt auf dieses Gemisch die abpipettirte Menge Rhigolen, welche neben ätherischem Oele auch noch die andern Extraktivstoffe enthält, auftröpfeln, schliesst sofort den Apparat und destillirt wie bei der Gehaltsbestimmung der Gewürze angegeben. Man erhält auf diese Weise im Destillate nur das ätherische Oel mit dem Rhigolen, während die nicht flüchtigen Harze und Extraktivstoffe in der Cellulose zurückbleiben.

Man gibt nun zu der rhigolenhaltigen Lösung der ätherischen Oele im Destillate noch soviel Rhigolen hinzu, dass man wieder 50 cbcm erhält, mischt durch Umschütteln, pipettirt die Hälfte ab und verfährt weiter wie bekannt. Man hat jedoch in diesem Falle das erhaltene Resultat mit 4 zu multipliziren um den ätherischen Oelgehalt der in Untersuchung genommenen Quantität zu erhalten.

Wenn sich auch Rhigolen mit hochprozentigem Spiritus klar mischt und sich darin auflöst, so tritt

doch bei Zusatz von Wasser und Kochsalz eine genaue quantitative Trennung ein, wobei alles ätherische Oel, das im Spiritus gelöst war, in die Rhigolenschicht übergeht. Beifolgend Analysenresultate kombinirter Liqueure beider Art.

I. Liqueure welche auch noch sonstige pflanzliche Extractiv-Stoffe enthalten.

I.	II.	Mittel	Mittel-Differenz auf 100,0 Subst. berechnet.
ang. 0,7680	ang. 1,2864		
gef. 0,7325	gef. 1,2543	0,0338	0,0338
Diff. 0,0355	Diff. 0,0321		

II. Liqueure, welche nur ätherisches Oel enthalten.

I.	II.	Mittel	Mittel-Differenz auf 100,0 Subst. berechnet.
ang. 0,9851	ang. 0,5745		
gef. 0,960	gef. 0,5268	0,0364	0,0364
Diff. 0,0251	Diff. 0,0477.		

Quantitative Bestimmung der ätherischen Oele in Seifen.

20 gr der betreffenden Seife werden fein geschabt und in einem Erlenmayer Kolben unter Zusatz von 150 cbcm Wasser und 20 gr 90 %igen Spiritus unter Aufsetzung eines Rückflusskühlers durch gelindes Erwärmen im Wasserbade gelöst. Vollständig erkaltet, neutralisirt man diese Seifenlösung genau mit verdünnter Schwefelsäure und gibt dann noch 1 Tropfen dieser Säure hinzu, so dass die Lösung deutlich sauer reagirt und eine schwach opalescirende Trübung die beginnende Ausscheidung von

freier Fettsäure anzeigt. Man sättigt nun mit Kochsalz im Ueberschuss gibt 2 Messerspitzen voll (ca. 1,5 gr) Tannin und einige Stückchen Bimsstein hinzu und destillirt, indem man den Inhalt des Kolbens durch eine untergesetzte Gasflamme in schwachem Sieden erhält unter gleichzeitiger Durchleitung eines kräftigen Dampfstromes, solange, bis alles ätherische Oel abgetrieben ist. Das Destillat verwendet man zur Gehaltsbestimmung nach der von mir beschriebenen Methode.

Der Säurezusatz zur Seifenlösung ist notwendig, um bei der meist alkalischen Beschaffenheit der Seife eventuell verseifte Anteile der ätherischen Oele in Freiheit zu setzen. Der Zusatz von Kochsalz und Tannin ist notwendig um das Schäumen der Seife zu verhindern. Zu beachten ist noch, dass die Dampfzufuhr und die Erhitzung des Kolbens derartig zu regeln ist, dass der Inhalt des Kolbens auf gleichem Niveau bleibt.

Zur Kontrolle der Brauchbarkeit dieser Methode wurden je 20 gr Sapo domesticus pulv. mit der angegebenen Menge Bergamottöl vermischt und in der angegebenen Weise das ätherische Oel bestimmt. Beifolgende Resultate wurden erzielt.

I.	II.	Mittel	Mittel-Differenz auf 100,0 Subst. berechnet.
ang. 1,2043	ang. 1,0752		
gef. 1,1685	gef. 1,0580	0,0265	0,1325
Diff. 0,0358	Diff. 0,0172		

Quantitative Bestimmung der ätherischen Oele in Parfümerien.

Die Gehaltsbestimmung wird in derselben Weise ausgeführt wie bei den Liqueuren angegeben, nur wird man, da die Parfümerien einen bedeutend höheren Gehalt an ätherischen Oelen besitzen und grössere Quantitäten wohl selten zur Verfügung stehen, die Ausführung mit entsprechend geringeren Mengen ca. 5—10 gr vornehmen. Sind die Parfümerien ungefärbt und dienen als sogenannte Taschentuch-Parfüms, behandelt man sie wie die Liqueure unter I.; sind sie dagegen gefärbt oder enthalten auch noch Harzlösungen, wie die sogenannten Räucheressenzen u. s. w., so verfährt man, wie bei den Liqueuren unter II. angegeben.

Es ist klar, dass man bei diesen Bestimmungen ausser ätherischen Oelen auch noch andere flüchtige Riechstoffe wie Vanillin, Heliotropin, Jonon, Cumarin u. s. w. als ätherische Oele mit zur Wägung bringt. Es ist dies jedoch ohne praktischen Nachteil, da die hierbei in Betracht kommenden Quantitäten meistens ausserordentlich gering sind und das Resultat deshalb auch wohl kaum ungünstig beeinflussen. Soll eine besondere Bestimmung dieser Stoffe vorgenommen werden, so ist die Trennung wenn überhaupt dürchführbar, nach besonderen Methoden vorzunehmen.

Beifolgend Analysenresultat eines selbst kombinirten Parfüms.

Das ätherische Oelgemisch hatte folgende Zusammensetzung:

Ol. Bergamott. 3,0 Ol. Caryoph. 1,5 Ol. Cinnam 0,5.

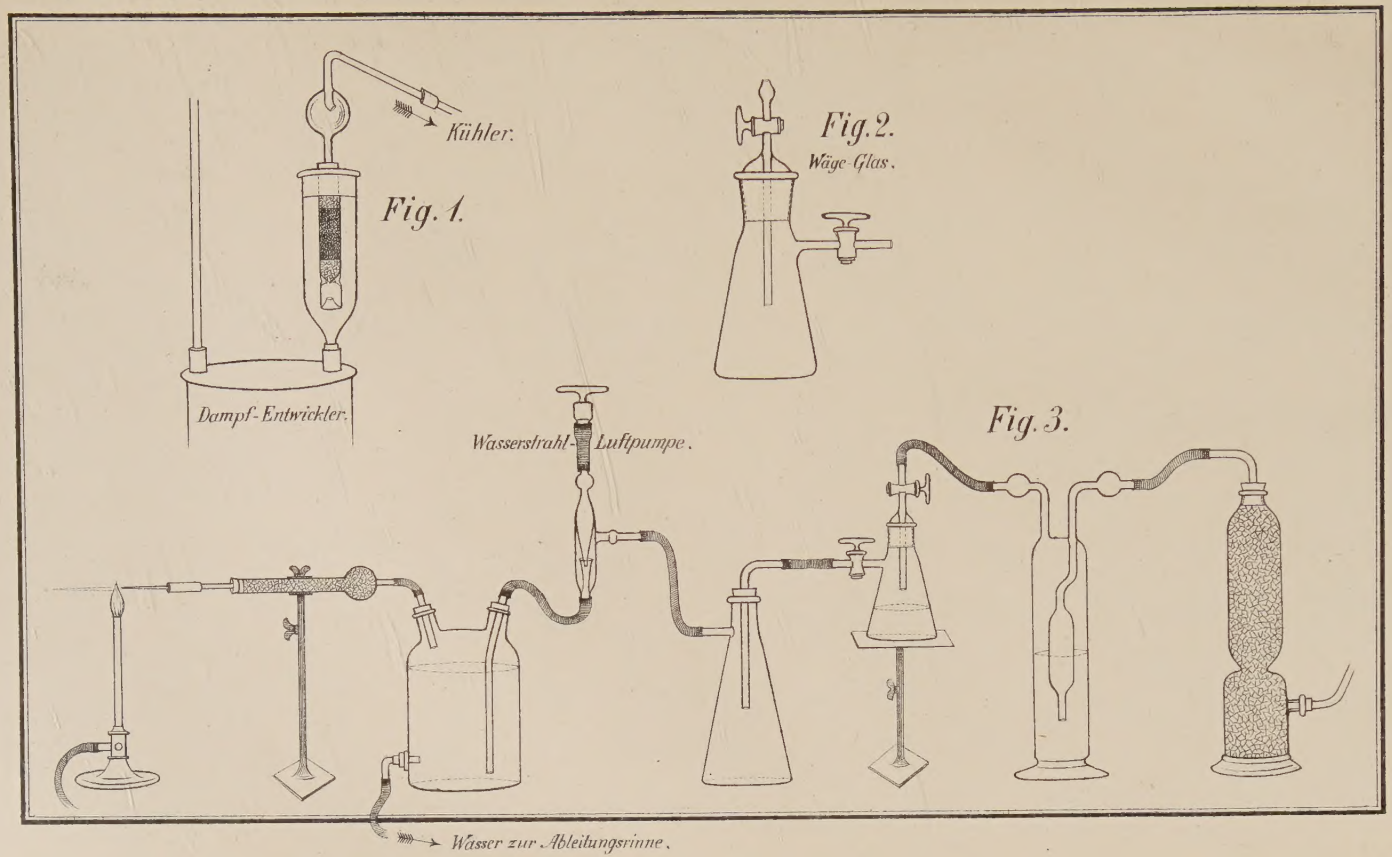
Die angegebenen Mengen dieses Gemisches wurden in je 10 gr 75 %igen Alkohol gelöst und in diesem „Parfüm“ dann der Gehalt an ätherischem Oele bestimmt.

I.	II.	Mittel	Differenz auf 100,0 Substanz berechnet.
ang. 0,2864	ang. 0,51375		
gef. 0,2575	gef. 0,4968	0,0229	0,229.
Diff. 0,0289	Diff. 0,01695.		

Lebenslauf.

Ich wurde als ältester Sohn des jetzt in Worms a/Rh. wohnhaften Oberzoll-Inspektors Karl Mann am 11. Februar 1864 in Assenheim in Oberhessen geboren. Ich bekenne mich zur protestantischen Confession. Meinen Schul- resp. Gymnasial-Unterricht erhielt ich in Mainz, Harburg a/Elbe und Worms a/Rh. Im Jahre 1882 widmete ich mich der Pharmazie. 1885 absolvirte ich das Gehülfenexamen, 1890 das pharmazeutische Staatsexamen. Meiner Militärpflicht genügte ich 1885/86. Meine wissenschaftliche Ausbildung erhielt ich auf der technischen Hochschule in Darmstadt, der Universität Heidelberg und Würzburg.

Ich besuchte die Vorlesungen der Herren Professoren: Geheimrath Dr. Städel, Dr. Dippel, Dr. Schering, Dr. Medikus, Geheimrath Dr. Röntgen, Dr. Hantzsch, Dr. Krauss, Dr. Wien, Dr. Beckenkamp und sage allen diesen Herren an dieser Stelle besten Dank.


Kühler.
Fig. 1.
Dampf-Entwickler.
Fig. 2.
Wäge-Glas.
Fig. 3.
Wasserstrahl-Luftpumpe.
Wasser zur Ableitungsrinne.